



УДК 547.464.7

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ 4-МЕТИЛЕН-2-МЕТИЛ-2-ИЗОБУТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНА**SYNTHESIS AND REACTIONS OF 2-[(E)-2-PHENYLETHENYL]-1,3-DIOXOLANE****Борисова Юлианна Геннадьевна**

кандидат химических наук,
доцент кафедры «Общая, аналитическая
и прикладная химия»,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
yulianna_borisova@mail.ru

Джумаев Шахобиддин Шамсидинович

кандидат химических наук,
инженер кафедры «Общая, аналитическая
и прикладная химия»,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет

Мусин Айрат Ильдарович

инженер-исследователь кафедры «Общая, аналитическая
и прикладная химия»,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет

Раскильдина Гульнара Зинуровна

доктор химических наук,
профессор кафедры «Общая, аналитическая
и прикладная химия»,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет

Аннотация. Конденсацией эпихлоргидрина и метилизобутилкетона получены диастереомерные син- и анти-2-метил-2-изобутил-4-хлорметил-1,3-диоксоланы. Синтезированные хлориды были использованы в реакции дегидрохлорирования в присутствии твердого гидроксида калия. В результате с количественным выходом выделен 2-метил-2-изобутил-4-метил-1,3-диоксолан – стартовый реагент для синтеза дихлор- и алкоксипроизводных.

Ключевые слова: циклические ацетали, 1,3-диоксоланы, гем-дихлорциклопропан, карбонильные соединения.

Borisova Yulianna Gennadievna

PhD in Chemistry,
Associate Professor of the Department
«General, Analytical and Applied Chemistry»,
Ufa State Petroleum Technological University
yulianna_borisova@mail.ru

Dzhumaev Shakhobiddin Shamsidinovich

PhD in Chemistry,
Engineer of the Department
«General, Analytical and Applied Chemistry»,
Ufa State Petroleum Technological University

Musin Airat Ildarovich

Research Engineer of the Department
«General, Analytical and Applied Chemistry»,
Ufa State Petroleum Technological University

Raskildina Gulnara Zinurovna

Doctor of Chemical Sciences,
Professor of the Department
«General, Analytical and Applied Chemistry»,
Ufa State Petroleum Technological University

Annotation. Condensation of epichlorohydrin and methylisobutylketone gave diastereomeric syn- and anti-2-methyl-2-isobutyl-4-chloromethyl-1,3-dioxolanes. The synthesized chlorides were used in the dehydrochlorination reaction in the presence of solid potassium hydroxide. As a result, 2-methyl-2-isobutyl-4-methylene-1,3-dioxolane, the starting reagent for the synthesis of dichloro- and alkoxy derivatives, was isolated in quantitative yield.

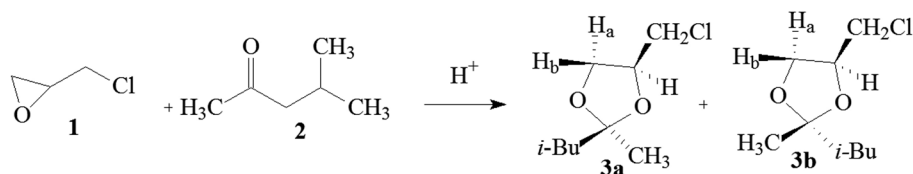
Keywords: cyclic acetals, 1,3-dioxolanes, gem-dichlorocyclopropane, carbonyl compounds.

Известно, что при переработке растительного сырья образуются различные циклические ацетали, которые применяются в качестве компонентов и добавок к моторным топливам [1-6]. Так же описано использование замещенных 1,3-диоксоланов для синтеза фармацевтических или полимерных продуктов [7, 8].

Ранее нами были получены изомерные 2- и 4-фенил-, 2- и 4-феноксиметил-1,3-диокса-циклоалканы – замещенные циклические ацетали (1,3-диоксацикланы) и определено их пространственное строение [9].

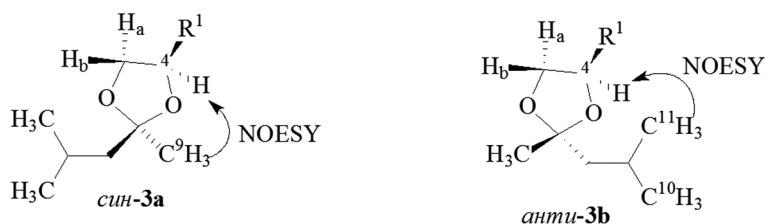
Продолжая эти исследования, мы синтезировали диастереомерные 2,2,4-триалкилзамещенные-1,3-диоксоланы в условиях микроволнового излучения с целью получения 2-метил-2-изобутил-4-метил-1,3-диоксолана, который был использован в реакциях дихлорциклопропанирования и присоединения в присутствии КУ-2 этанола.

2,2,4-Тризамещенные 1,3-диоксоланы 3а, б были получены конденсацией доступных нефтехимических соединений эпихлоргидрина 1 и метилизобутилкетона 2 присутствии КУ-2 в условиях микроволнового излучения.



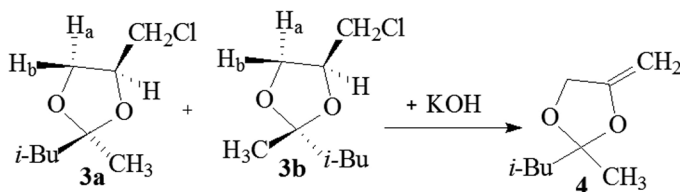
В выбранных условиях (40 °С и мощность 250 Вт) конденсация 1 с кетоном 2 проходила в условиях микроволнового излучения в течении 1 ч. Отметим, что получение 3а, б в условиях термического нагрева занимает 6 ч., тогда как при микроволновом способе синтеза время реакции сокращается в 6 раз, однако выход и селективность остаются прежними.

Строение полученных 2,2,4-тризамещенных 1,3-диоксоланов 3а, б подтверждено данными ЯМР ¹³С и ¹Н, а так же 2D гетероядерных ¹Н¹³С ЯМР экспериментов HSQC и HMBC методов. В случае различных заместителей R¹ и R² для молекул 3а, б в спектрах ЯМР ¹Н и ¹³С для каждого изомера наблюдается удвоенный набор сигналов одинаковой интенсивности, что свидетельствует об образовании диастереомерных пар, отличающихся положением заместителей у атомов С² в соотношении 1 : 1.

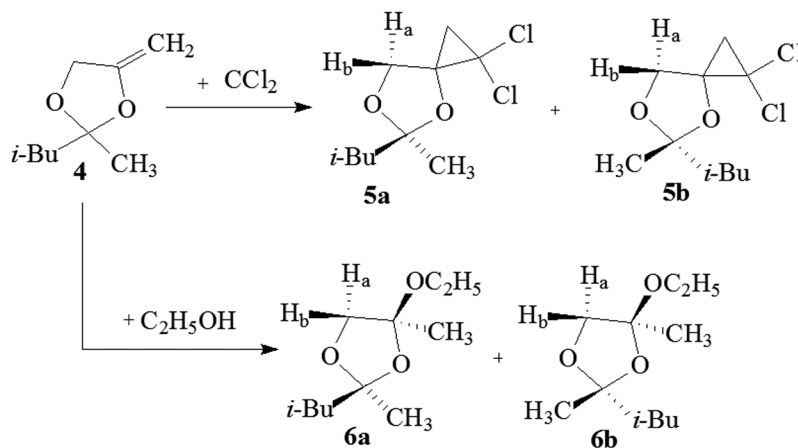


Анализ спектра 2D NOESY для 3а, б установлено, что наблюдаются кросс-пики взаимодействия протонов с ХС (химический сдвиг) в области 4.29–4.32 м.д. с протонами с ХС при 1.33 м.д., что указывает на сближенность С(4)Н протонов с протонами С(9)Н₃ и образовании син-конфигурации для 3а, так же для протонов с ХС в области 4.29–4.32 м.д. наблюдаются кросс-пики взаимодействия с протонами с ХС при 0.93 и 0.95 м.д., что указывает на сближенность протонов С(4)Н с протонами С(10)Н₃ или С(11)Н₃ для 3б и образование анти-конфигурации.

Синтезированные хлориды 3а, б в среде твердого гидроксида калия были использованы для получения при 200 °С 2-метил-2-изобутил-4-метил-1,3-диоксолана 4 – перспективного соединения для синтеза полимерных материалов [10].



Полученный 2-метил-2-изобутил-4-метил-1,3-диоксолан 4 – циклический аналог виниловых эфиров применялся для синтеза диастереомерных дихлоридов 5а, б и этоксипроизводных 6а, б.



Строение полученных 2,2,4-тризамещенных 1,3-диоксоланов 5а, б и 6а, б подтверждено данными ЯМР ¹³С и ¹Н, а так же 2D гетероядерных ¹Н¹³С ЯМР экспериментов HSQC и HMBC методов. В



случае различных заместителей R¹ и R² для молекул 5a, b и 6a, b в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C для каждого изомера наблюдается удвоенный набор сигналов одинаковой интенсивности, что свидетельствует об образовании диастереомерных пар, отличающихся положением заместителей у атомов C² в соотношении 1 : 1.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR – 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

Список литературы / List of references:

1. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources // *Pet. Chem.* – 2015. – V. 55. – № 1. – P. 1–21.
2. Oxygenate fuel additives on the basis on renewable raw materials. *Izvestiya Vuzov / L.A. Oparina [et al.] // Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology].* – 2018. – V. 8. – № 1. – P. 19–34. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34.
3. Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol / D.N. Ramazanov [et al.] // *Pet. Chem.* – 2015. – V. 55. – № 2. – P. 140–145.
4. New possibilities in the synthesis of fuel oxygenates from renewable sources / S.D. Varfolomeev [et al.] // *Russian Chemical Bulletin.* – 2019. – V. 68. – № 4. – P. 717–724. DOI:10.1007/s11172-019-2478-3.
5. Cyclic Acetals as Novel Long-Lasting Mosquito Repellents / I. Immacolata [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2023. – V. 71. – P. 2152–2159.
6. Kadiev K.M., Batov A.E., Dandaev A.U. Hydrogenation processing of oil wastes in the presence of ultrafine catalysts // *Pet. Chem.* – 2015. – V. 55. – P. 667–672. DOI: 10.1134/S0965544115080083.
7. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. Carbo- and heterocyclic platform compounds from petrochemical raw materials and their use in low-tonnage chemistry (review). – 2018. – № 3. – P. 3–15. DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-3-5-18.
8. New medium oxacyclic O-, N-acetals and related open analogues: biological activities / J. Campos [et al.] // *Current Medicinal Chemistry.* – 2005. – V. 12. – № 12. – P. 1423–1438. DOI:10.2174/0929867054020927.
9. Synthesis and physical and chemical characteristics of isomeric 2-, 4-substituted 1,3-dioxacycloalcanes / G.Z. Raskil'dina [et al.] // *Chemistry and Technology of Organic Substances.* – 2019. – № 1 (9). – P. 4–12.
10. Morariu S., Simionescu B.C. On the polymerization of 2-(2',4'-dichlorophenyl)-4-methylene-1,3-dioxolane // *European Polymer Journal.* – 1994. – № 30(11). – P. 1339–1343.